

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **62235499 A**

(43)Date of publication of application: **15.10.87**

(51)Int. Cl. **C25D 21/20**
// C25D 19/00

(21)Application number: **61078710**

(22)Date of filing: **04.04.86**

(71)Applicant: **SUMITOMO METAL IND LTD**

(72)Inventor: **NONAKA TADASHI**
HATA KOICHI

**(54)METHOD AND APPARATUS FOR RECOVERING
EFFLUENT PRODUCED BY WASHING
ELECTROPLATING TANK**

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the unit of starting materials for plating by removing iron from effluent produced by washing a plating tank when a plating soln. is changed for other plating soln. and by concentrating a soln. prepd. by treating the iron-free effluent to the concn. of a plating soln. suitable for operation so that the soln. can be recycled as a plating soln.

CONSTITUTION: Effluent produced by washing a plating tank when an Ni-Zn alloy electroplating soln. is changed for a galvanizing soln. in the same plating line is sent to an iron removing apparatus, where H_2O_2 is

added to convert all of Fe ions into tervalent Fe ions. NaOH is then added to precipitate the Fe ions as sludge of $Fe(OH)_3$ and the sludge is removed. The iron-free effluent is passed through a chelate resin to adsorb bivalent cations and the cations are eluted from the resin by washing with 4N sulfuric acid. This sulfuric acid contg. the cations is sent to a desulfurizing stage, where H_2SO_4 is removed with a chelate resin for adsorbing H_2SO_4 . The resulting soln. contg. the cations is sent to an evaporating stage, where water is evaporated by a heat exchanger heating with steam to regulate the concn. of the cations in the soln. to the concn. of ions in a plating soln. suitable for operation.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-235499

⑤ Int. Cl.⁴
C 25 D 21/20
// C 25 D 19/00

識別記号 庁内整理番号
7141-4K
7141-4K

④ 公開 昭和62年(1987)10月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑥ 発明の名称 電気メッキ槽洗浄排液の回収方法および装置

⑦ 特 願 昭61-78710

⑧ 出 願 昭61(1986)4月4日

⑨ 発 明 者 野 中 正 和歌山市湊1850番地 住友金属工業株式会社和歌山製鉄所内
⑩ 発 明 者 畑 光 一 和歌山市湊1850番地 住友金属工業株式会社和歌山製鉄所内
⑪ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地
⑫ 代 理 人 弁理士 生形 元重 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電気メッキ槽洗浄排液の回収方法および装置

2. 特許請求の範囲

72-410
(1) 同一メッキラインで2種類以上のメッキ液を切換えて電気メッキを行う電気メッキラインにおいて、メッキ液を切換える際に切換えまで使用していたメッキ液をメッキ槽から抜き取り、メッキ槽を洗浄した後、その洗浄排液を再使用のために脱鉄処理後、操業メッキ液温度まで濃縮することとを特徴とする電気メッキ槽洗浄排液の回収方法。

(2) 2種類以上のメッキ液のうち、少なくとも2つがZn電気メッキ液とNi-Zn系合金電気メッキ液であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電気メッキ槽洗浄排液の回収方法。

(3) 同一メッキラインで2種類以上のメッキ液を切換えて電気メッキを行う電気メッキラインに付設される電気メッキ槽洗浄排液の回収装置であって、メッキ槽洗浄排液を導入し該液中のFeイオンを除去する除鉄手段と、除鉄後の洗浄排液を導入し導入液を操業メッキ液温度まで濃縮する濃縮手段とを具備することを特徴とする電気メッキ槽洗浄排液の回収装置。

3. 発明の詳細な説明
(産業上の利用分野)
この発明は、同一メッキラインで2種類以上のメッキ液を切換えて電気メッキを行う電気メッキラインにおいて、メッキ液切換えの際にメッキ槽を洗浄した洗浄排液を、メッキ液の一部として再使用するための電気メッキ槽洗浄排液の回収方法および装置に関する。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

(従来の技術)
近時、Ni-Zn系等、ZnにZn以外の金属成分を添加して耐食性の改善を図った合金電気メッキ製品が大量に生産されるようになった。その製造においては専用ラインは用いられておらず、殆どが既設のZnメッキラインをZnメッキと合金メッキとに使い分けているのが現状である。

(従来の技術)

また、新設の設備においても特に専用というものはなく両ラインを兼用する方式が採用されてい

る。

このように同一のメッキラインにおいて2種類以上のメッキを行う場合、メッキ液の交換が実施されるが、その際たとえメッキ液を抜取ったとしてもメッキ槽、タンク、配管などの主要部にメッキ液が残存することは避けられない。後のメッキ液に前のメッキ液が混入した場合、様々な弊害の生じることが知られており、したがってメッキ液を抜取った後はこれらの部分の水洗が重要となる。特に、Ni-Zn系合金メッキから純Znメッキに切換える場合は、Znメッキ液にNiイオンが混入すると、メッキ後のリン酸塩処理においては処理後の表面の黒化を招き、クロメート処理においてはクロメート付着量の減少という弊害を生じるので、特に人念な水洗が実施される。この水洗の目安としては、純Znメッキ液を導入した後の液中Niイオン濃度が800ppm以下になる状態が考えられている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところで、この水洗後の排水はそのままでは廃

2種類以上のメッキ液を切換えて電気メッキを行う電気メッキラインに付設される電気メッキ槽洗浄排水の回収装置であって、メッキ槽洗浄排水を導入し排水中のF⁻イオンを除去する除鉄手段と、除鉄後の洗浄排水を導入し導入液を廃棄メッキ液濃度まで濃縮する濃縮手段とを備えてなるものである。

(作 用)

本発明の方法および装置によれば、従来省みられることなく廃棄されていたメッキ槽洗浄排水がメッキ液として回収され、かつ有害なF⁻イオンは取り除かれているので、そのままメッキ液として問題なく使用できるものとなる。

従来、Ni-Zn合金メッキから純Zn合金メッキに切換える場合に、メッキ槽洗浄排水とともに排出されるNiおよびZnは、そのラインの配管構造や切換の頻度等によるが、全使用量のわずか1%相当としても金額的には莫大な経済損失となる。本発明によれば、これら金属の回収率は95%以上を確保できるので、その利得は極めて大

きできないので、従来は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などで中和処理した上に、液中に含まれるNi、Zn、F⁻イオンを凝集剤によりスラッジ化して処分していた。しかしながら、これらの金属イオンを廃棄することは、メッキ原料原単位の悪化を招き、特にNiは高価で、メッキ液の切替えのたびに大きな経済損失をこうむることになる。

本発明は、この水洗に伴って廃棄処分されていた金属イオンに着目し、これを効率よく回収してメッキ原料原単位の向上を図る電気メッキ槽洗浄排水の回収方法および装置を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の回収方法は、同一メッキラインで2種類以上のメッキ液を切換えて電気メッキを行う電気メッキラインにおいて、メッキ液を切換える際に切換えまで使用していたメッキ液をメッキ槽から取り出し、メッキ槽を洗浄した後、その洗浄排水を再使用のために脱鉄処理後、廃棄メッキ液濃度まで濃縮するものである。

また、本発明の回収装置は同一メッキラインで

いものとなる。

また、本発明によれば、従来使用されていたメッキ槽洗浄排水の中和装置およびスラッジ化装置が不用になるので、本発明の実施に伴う設備コストおよび運転コストの増加は大巾に相殺され、本発明の経済的効果は一層大きなものとなる。

なお、本発明においてメッキ槽洗浄排水とは、メッキ槽の洗浄だけでなくメッキ槽の洗浄に伴って行われる配管等の洗浄によって生じる排水をも含むものである。

(実施の態様)

第1図は本発明の方法および装置における工程手順を段階的に示したものである。

先ず洗浄排水は脱鉄装置に送られる。ここでは先ず排水に H_2O_2 が加えられて排水中のF⁻イオンを全て3価イオンにする。その後、これに NaOH を加えてF⁻イオンを $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の形でスラッジ化して沈降させることにより排水中から除去する。

排水中のF⁻イオンを除去するのは、メッキ液

を再使用する段階でFe²⁺イオンが存在していると、メッキ品質をばらつかせ、かつメッキ設備の腐食を招来するためである。Fe²⁺イオンの除去率は99%以上が望ましい。これによりメッキ原液中のFe²⁺濃度減少に寄与できる。

また、脱鉄処理を濃縮処理に先だてて行うのは、濃縮過程でFe²⁺イオンがNi²⁺、Zn²⁺などの他の有用な陽イオンとともに抽出されるのを防止するためである。

脱鉄処理を受けた排液は次に濃縮装置に送られる。ここでは先ず、キレート樹脂に通され、2価の陽イオンをこの樹脂に吸着させる。キレート樹脂としては、例えばポリアミン型キレート性陽イオン交換樹脂を採用する。

このキレート樹脂に排液を通じた場合、通液量と樹脂通過後排液のNi²⁺濃度および電導度との関係は第2図に示すようになる。すなわち、通液量が特定の限界を超えると、樹脂からの漏洩Ni²⁺が急増し、これは樹脂通過後排液の電導度の変化から把握できる。したがって、通液量の一

による、メッキ液が硫酸浴であれば硫酸の代わり塩酸を使用する。

キレート樹脂通過の際に2価イオンを取込んだ4N硫酸は次に脱硫酸工程に送られ、ここで例えばH₂SO₄吸着用のキレート樹脂等を用いて、硫酸根を除去される。この工程はpHの上昇と、硫酸根の除去を目的としたものである。

硫酸根を除去した2価陽イオン含有の溶液は最終工程である蒸発工程に送られ、ここで水蒸気加熱による熱交換器にて水分を蒸発させて、濃縮メッキ液濃度にイオン濃度を調整される。

このようにして得られた2価陽イオン含有の濃縮液は、メッキ液として再使用に備えてタンクに貯蔵される。

次に装置について詳しく述べる。

第5図は脱鉄工程を示す。F-1Tはメッキ槽洗浄排液(原液)を受ける槽である。この洗浄液はF-1Tから酸化槽(DP-1T)に導入され、ここでDP-7T(34XH₂O槽)からのH₂O₂により洗浄中のFe²⁺イオンをFe³⁺に酸化し、すべての

制御手段として、この電導度を監視しながら通液量をコントロールすれば、金属イオン吸着率100%を常時確保できる。

キレート樹脂に通される段階の排液中にはFe²⁺イオンが殆ど含まれていないので、キレート樹脂にはFe²⁺以外の2価陽イオン、すなわちNi²⁺—Zn系合金メッキ洗浄排液にあってはNi²⁺、Zn²⁺が集中的に吸着される。

2価陽イオンがキレート樹脂に吸着されると、この樹脂を4N硫酸で洗浄し、樹脂から2価陽イオンを脱離させる。この工程においても、第3図に示すように通液量によって2価陽イオンの脱離効率が影響されるので、厳密な通液量コントロールが要求されるが、前述の電導度のような目安になるものがないので、通常は例えばタイマー等によってフィードフォワード的に通液量が決定される。ここで硫酸を用いるのは、メッキ液のベースが硫酸浴である事、第4図に見るようにキレート樹脂の選択吸着性がpHで2.0以上でのみ確保され、pHが1以下では吸着性が失われる事の2点

鉄イオンをFe³⁺にした状態で次の中和槽(DP-2T)に送られる。ここではDP-8T(NaOH槽)から25%NaOH水溶液が添加され、3価の鉄イオンはFe(OH)₃としてスラッジ化する。この場合pHは3以下としNi²⁺、Zn²⁺が水酸化物を形成し沈澱しないようにする。次に微細なスラッジを含んだ懸濁液はスラッジ除去用のフィルター(DP-4T)で鉄分は除去されるが、このフィルターはエアによる逆洗方式を採るため、中和槽とフィルター間のバッファータンクとしてDP-3Tを置いている。

エアによる逆洗時は、650L、3AV、2AVのみ開放し濾紙に吸着したFe(OH)₃をフィルター底部に堆積させる。この堆積物は、5AV開により、系外へ排出される。最終的に脱鉄された原液(pH=2~4)は濾液槽DP-6Tに送られる。

第6図は濃縮工程を示す。DP-6Tから、N-1Tへ送られた脱鉄済み原液は、キレート樹脂層Rを通過する際にNi²⁺、Zn²⁺etcの2価の陽イオンを吸着され、その溶液たる硫酸水溶液は2

価陽イオン以外の不純物イオンと共に系外へ排出される。

その前段階として、この濃縮工程の最終工程でR₁の中に残存せしめられた再生用硫酸(1~4N)を、N-1 T中原液を以て1 A V開、4 A V開の条件で再生剤貯層N-2 Tに一定量押し出す。その次に1 A V、2 A V開のもと、Ni²⁺、Zn²⁺の吸着工程に入る。この時の流量は、前述の通り電導度制御にて設定する。この設定量は吸着容量の約90%~95%を目処に設定する。

この時、吸着工程と平行して、98% H₂SO₄の再生剤貯層への移送を実施する(9 A V開、5-1 P O N)。

次に1 A V開、3 A V開、N-1 P O Nにてキレート樹脂の吸着能力の残分(約5~10%)を超える流量をタイマーで設定し、キレート吸着容量を最大限に利用する事により、高効率の濃縮を達成する。次にN-2 P O N、5 A V開、7 A V開にて、第3図のピークの立上がり直前までの流量の再生剤(H₂SO₄)を通液し、次の工程で高濃度

R₁に吸着されたメッキ成分(Ni²⁺、Zn²⁺)とR₁前後配管に残存したメッキ濃縮原液を回収するため、一定量の水によってDA-1 Tまで液の押出しを実施する(DA-2 P O N、8 A V開、3 A V開)。

次いでR₁に吸着された硫酸根を脱離させるため、DA-2 TからR-1 Tへの経路で、DA-2 P O N、6 A V開、7 A V開の条件で、水の通液を実施する。この工程に合わせてN-3 TからDA-1 Tへの原液の移送を実施する(N-3 P O N)。

第8図は大気蒸発工程を示す。脱硫酸された濃縮液はEV-1 TからEV-2 Tに移送される。大気蒸発工程では最後の濃縮による濃度調整を行うが、この濃縮はEV-2 P O NとEV-1 F A N O N及び2 S O L 径由の水蒸気による。所定の濃度に到達したら、1 A V開にて最終の貯層EV-3 Tに濃縮液が移送される。この濃度検知には電導度計(CC)を目安として利用している。EV-3 Tに蓄積された濃縮液はメッキ液サブタンク

の濃縮液確保を実現している。ここで、若干の金属イオン(Ni²⁺、Zn²⁺)を含んだ液がR-1 Tに流れるが、これはF-1 Tへ還元し再度回収装置に導入する。次いで、濃縮液を次の脱硫酸工程まで移送するため、N-2 P O N、5 A V開、6 A V開にてN-3 Tへ一旦送液する。

第7図は脱硫酸工程を示す。N-3 TからDA-1 Tへ送液された濃縮液はDA-1 P O N、2 A V開、5 A V開により、先ず、脱硫酸工程中の最終工程で残存した水を樹脂R₁から押出す液として使われる。この時の流量は5 A VまでDA-1 Tからの液が通る前後が目安である。次にDA-1 P O N、2 A V開、4 A V開により硫酸除去用R₂を一種のフィルターとして、大気蒸発工程処理用原液層へ脱硫酸された濃液が移送され、pH調整が実施される。この時、並行して、9 A V開、8 A V開、DA-2 P O Nで水洗用の水が導入される。

次に、吸着した硫酸根を水によってR₂から脱離させる工程に入るが、その直前に微量ながら

の方へ移送され、元のメッキ液に混合され電気メッキの原料供給の一部を占めることになる。

(実施例)

実施例として、Ni-Zn合金電気メッキから純Zn電気メッキに切替える際の、メッキ槽洗浄において生じた排液の処理について述べる。

Ni-Zn合金電気メッキ液はNi²⁺73g/L、Zn²⁺30g/L、pH2.0、Fe³⁺+Fe²⁺2.200mg/Lの硫酸液、純Zn電気メッキ液はZn²⁺100g/L、pH2.0の硫酸液であった。

先ず、メッキ槽からNi-Zn合金電気メッキ液を抜き取った後、メッキ槽に対し2回の水洗を行った。この時、排出された洗浄排液はメッキ液の約25倍に希釈されていた。

次に、この洗浄排液を第1図の工程、第5、6、7、8図の装置により脱鉄、濃縮処理した。

結果を第1表に示す。同表は処理前、処理途中、処理後の液中Ni²⁺濃度、Zn²⁺濃度、Feイオン濃度、pHおよび処理液量を示したものである。同表に見るように本発明によれば、洗浄排液から

機要メッキ液と事実上同一の濃縮液が得られ、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} についての回収率は95%を実現できた。

第 1 表

	Ni^{2+} (g/l)	Zn^{2+} (g/l)	Fe^{2+} + Fe^{3+} (mg/l)	pH	液 量 (l/hr)
洗浄排液	2.9	1.2	90	2.4	1670
脱 鉄 後	2.9	1.2	1.0	2.3	1670
吸 着 後	35.1	14.5	11.6	0.2	137
脱 酸 後	34	14.0	10.3	2.7	140
蒸 発 後	71.2	29.3	21.5	1.7	65
回 収 率	95.8	95.2	0.93	—	—

以上はNi-Zn合金電気メッキから純Zn電気メッキへ切替える際のNi-Zn洗浄排液についての実施例であるが、本発明は他の洗浄を要するメッキ切換え（たとえば純ZnからNi-Znへの切換え）において生じる洗浄排液に対しても無論有効である。ただし、経済的見地から見れば

ート樹脂に吸着された Ni^{2+} を濃硫酸にて脱酸させる際の通液量と通過後の濃硫酸中のイオン濃度との関係を示すグラフ、第4図は Ni^{2+} イオンのキレート吸着性とその溶液のpHとの関係を示すグラフ、第5図は回収装置の中の脱鉄工程を示すフロー図、第6図は濃縮工程、第7図は脱硫酸工程、第8図は大気蒸発工程をそれぞれ示すフロー図である。

高価なNiイオンを回収できるNi-Zn洗浄排液への実施が最も効果的であることは言うまでもない。

また、以上の説明では硫酸浴をとりあげているが、塩酸浴を採用している電気メッキライン、或いは塩酸と硫酸との混合浴を採用している電気メッキラインに於ても適用可能な技術であることは言うまでもない。

(発明の効果)

本発明の方法および装置は、従来省みられることなく廃棄されていたメッキ切換えの際の洗浄排液から有効な金属イオンを回収して、メッキ液として再使用可能にするものであり、電気メッキラインにおける原料原単位に与える効果は極めて大きいものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施の一態様の基本概念の説明図、第2図はキレート樹脂に洗浄排液を通過させる際の通液量と通過前後の排液の電導度差および Ni^{2+} 量との関係を示すグラフ、第3図はキレ

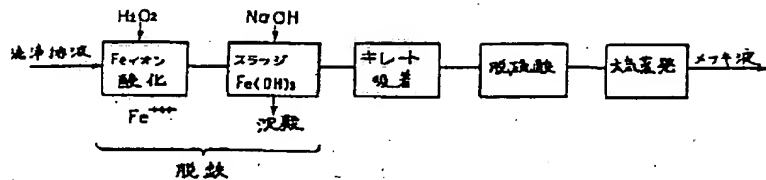
出願人 住友金属工業株式会社

代理人弁理士 生 形 元 重

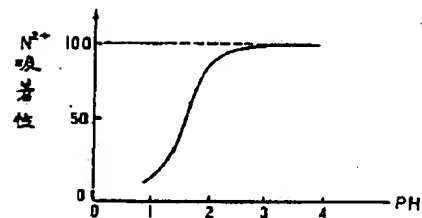
代理人弁理士 吉 田 正 二



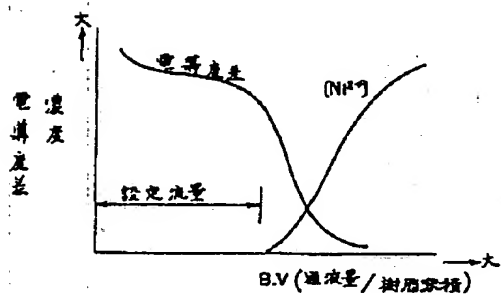
第 1 図



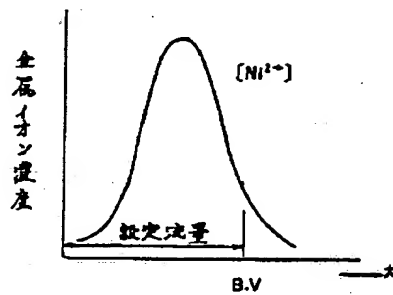
第 4 図



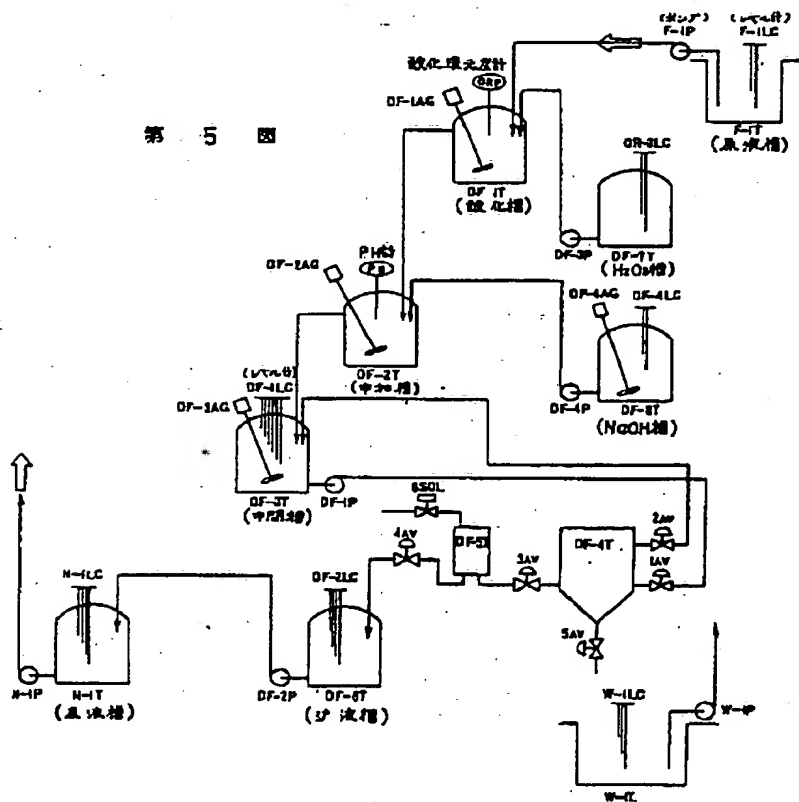
第 2 図



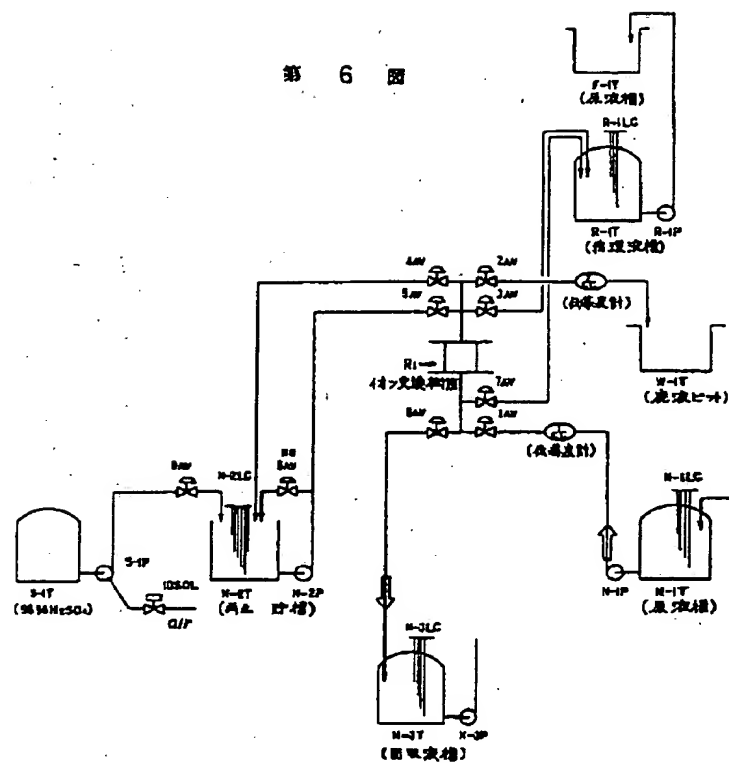
第 3 図



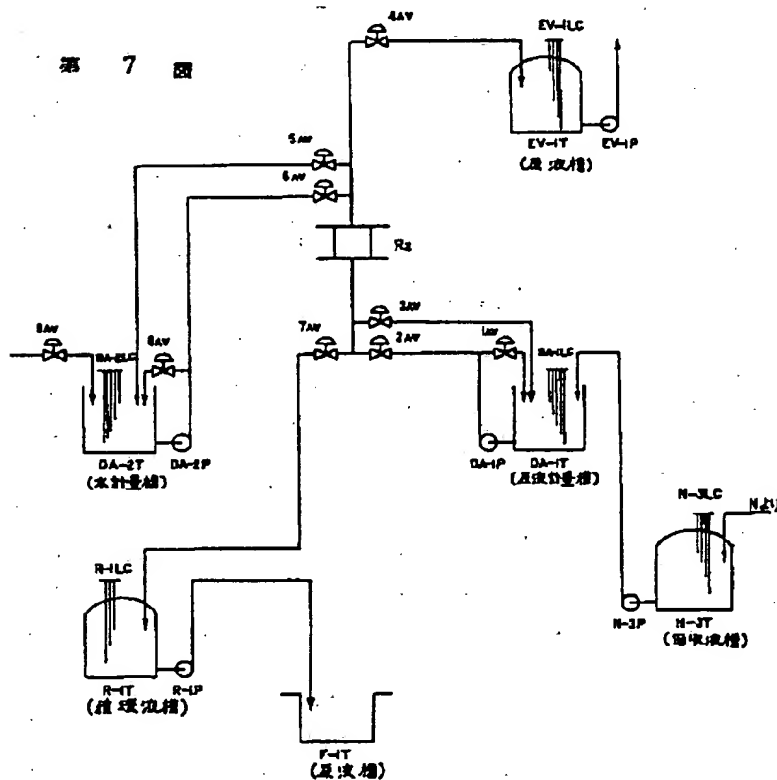
第 5 図



第 6 章



第 7 回



第 8 図

